
АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЈЕТНОСТИ РЕПУБЛИКЕ СРПСКЕ

НАУЧНИ СКУПОВИ

Knjiga XXXIX

ОДЈЕЉЕЊЕ ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИХ И ТЕХНИЧКИХ НАУКА

Knjiga 33

САВРЕМЕНИ МАТЕРИЈАЛИ



Бања Лука 2017

Научни скуп

САВРЕМЕНИ МАТЕРИЈАЛИ

Зборник радова

ACADEMY OF SCIENCES AND ARTS OF THE REPUBLIC OF SRPSKA

SCIENTIFIC CONFERENCES

Book XXXIX

DEPARTMENT OF NATURAL-MATHEMATICAL AND TECHNICAL SCIENCES

Book 33

CONTEMPORARY MATERIALS

EDITORIAL BOARD

Academician Rajko Kuzmanović, academician Ljubomir Zuković,
academician Vaskrsija Janjić, academician Dragoljub Mirjanić,
academician Branko Škundrić

EDITOR IN CHIEF

Academician Rajko Kuzmanović

EDITOR

Academician Dragoljub Mirjanić



Banja Luka 2017

АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЈЕТНОСТИ РЕПУБЛИКЕ СРПСКЕ

НАУЧНИ СКУПОВИ

Knjiga XXXIX

ОДЈЕЉЕЊЕ ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИХ И ТЕХНИЧКИХ НАУКА

Knjiga 33

САВРЕМЕНИ МАТЕРИЈАЛИ

РЕДАКЦИОНИ ОДБОР

Академик Рајко Кузмановић, академик Љубомир Зуковић,
академик Васкрсија Јањић, академик Драгољуб Мирјанић,
академик Бранко Шкундрић

ГЛАВНИ УРЕДНИК

Академик Рајко Кузмановић

ОДГОВОРНИ УРЕДНИК

Академик Драгољуб Мирјанић



Бања Лука 2017.

ОРГАНИЗАЦИОНИ ОДБОР
НАУЧНОГ СКУПА

Академик Драгољуб Мирјанић, председник
Академик Васкрсија Јањић, потпредседник
Академик Рајко Кузмановић
Академик Бранко Шкундрић
Академик Пантелија Дакић
Проф. др Неђо Ђурић, дописни члан АНУРС-а
Проф. др Лудвик Топлак
Проф. др Мирко Станетић
Проф. др Небојша Јованић
Проф. др Зоран Рајилић

НАУЧНИ ОДБОР
НАУЧНОГ СКУПА

Академик Драгољуб Мирјанић
Академик Бранко Шкундрић
Академик Јован Шетрајчић
Академик Стане Пејовник (Словенија)
Академик Пантелија Дакић
Проф. др Неђо Ђурић, дописни члан АНУРС-а
Академик Томислав Павловић
Академик Ростислав Андриевски (Русија)
Академик Филип Говоров (Украјина)
Академик Џералд Полак (САД)
Проф. др Роумиана Тсенкова (Јапан)
Проф. др Мај Ван Хо (Велика Британија)
Проф. др Ифа Говен (Ирска)
Проф. др Јукио Косуги (Јапан)
Др Мајрон Д. Еванс (Канада)
Проф. др Мартин Чаплин (Велика Британија)
Проф. др Ђуро Коруга (Србија)
Проф. др Драгица Лазић
Проф. др Перо Дугић
Проф. др Слободан Чупић

САДРЖАЈ

УМЈЕСТО ПРЕДГОВОРА.....	17
-------------------------	----

ОТВАРАЊЕ СКУПА

УВОДНА БЕСЈЕДА ПРЕДСЈЕДНИКА АНУРС-а Академика Рајка Кузмановића	21
--	----

РЕФЕРАТИ ПОДНЕСЕНИ НА СКУПУ

<i>Д. Кешел, Д. Лазић, З. Петровић, Ј. Пенавин Шкундрић, Г. Остојић</i> УТИЦАЈ НАЧИНА ДОБИЈАЊА МАТИЧНОГ ГЕЛА НА ФОРМИРАЊЕ КРИСТАЛА NaY ЗЕОЛИТА.....	25
The influence of mother liquor preparation method on the formation of NaY zeolite crystals	
<i>М. Јотановић, В. Мићић, С. Павловић, А. Гајић</i> SUPERKRITIČNI FLUIDI U PROCESIMA DOBIVANJA ENERGIJE.....	39
Supercritical fluids in process related to obtain energy	
<i>В. N. Malinović, Т. Ђуричић, А. Milovanović</i> INFLUENCE OF CERTAIN PROCESS PARAMETERS ON PHOSPHATE REMOVAL BY ELECTROCOAGULATION	49
Утицај појединих процесних параметара на уклањање фосфата процесом електрокоагулације	
<i>С. Јанковић</i> ПРИМЈЕНА И ЗНАЧАЈ ИЗРАДЕ ДУПЛИХ СТАКЛЕНИХ ФАСАДА У РЕГИОНУ И ПОРЕЂЕЊЕ СА СВЈЕТСКОМ ПРАКСОМ	61
Use and importance of making double glass facade in the region and comparison with the world practice	

SUPERKRITIČNI FLUIDI U PROCESIMA DOBIVANJA ENERGIJE

M. Jotanović¹, V. Mičić¹, S. Pavlović¹, A. Gajić²

¹Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Zvornik,

²Rudnik i termoelektrana Ugljevik, ad Ugljevik, Ugljevik

Apstrakt: Tehnološki postupak u kome se dobija energija obuhvata osnovne procese i operacije, kao na primer faznu ravnotežu, kinetiku reakcije, sintezu tehnološke šeme, projektovanje postrojenja i ostale faze sve do dobijanja energije iz sirovina. Povezanost superkritičnih fluida sa energijom je ostvarena nekada samo u jednom koraku procesa a nekada u cijelom procesu. Ovi procesi uključuju procesuiranje obnovljivih materijala, fosilnih goriva i drugih. Povezanost procesa sa primjenom superkritičnih fluida zasniva se na korišćenju specifičnih osobina superkritičnih fluida. Ovo znači i promjenljivost osobina superkritičnih fluida i njihovu interakciju sa procesnim materijalima. I do sada su superkritični fluidi korišćeni u raznim procesima koji se odnose na proizvodnju energije većinom u laboratoriji. Korišćenje superkritičnih fluida u tehnološkim procesima zahtijeva odgovarajuću opremu. Ključno za budući uspjeh je jednostavnost projektovanja, jednostavnost rada, visoka efikasnost i temeljna spoznaja o specifičnim sposobnostima superkritičnih fluida.

Ključne reči: superkritični fluidi, energija, proces, sinteza, tehnološke šeme.

UVOD

Pri razmatranju procesa od interesa su oni procesi u kojima figurišu superkritični fluidi i energija. Hemijska jedinjenja, koja se nalaze na superkritičnim uslovima, su veoma pogodna za kompresiju a njihove fizičke osobine se mijenjaju sa promjenom pritiska. Superkritične osobine mnogih jedinjenja omogućavaju podešavanje tačno zahtijevanih vrijednosti tih osobina. Često se osobine i drugih materijala modifikuju u prisustvu superkritičnih fluida što omogućava njihovo procesuiranje. Hemijske reakcije u superkritičnim fluidima mogu dovesti do dobijanja kvalitetnijeg proizvoda. Proizvodi se mogu lako separisati od rastvarača zbog smanjenja rastvorljivosti u superkritičnom rastvaraču.

U različitim procesima sa superkritičnim fluidima dolazi do različitih interakcija energije. Energetski aspekti ovih procesa se, danas, naročito ozbiljno razmatraju. Ima više već usvojenih dobrih rješenja iako se i ona stalno usavršavaju. I ovaj rad razmatra kombinaciju superkritičnih fluida i energije.

Kao primjer povezanosti superkritičnih fluida i energije je proces superkritične ekstrakcije zaostalog ulja (residual Oil Supercritical Extraction). Ovaj proces

je razvijen još 1950. godine, napušten 1960. godine zbog niske cijene nafte i ponovo aktiviran 1970-ih godina u vrijeme „prve energetske krize”. U procesu se odvajaju asfalteni od mineralnog ulja korišćenjem nižih ugljovodonika npr. pentana [1]. Zaostalo ulje sastavljeno od asfaltena i ulja uvodi se u reaktor u kome se miješa sa superkritičnim pentanom. Superkritični pentan, kao odličan rastvarač, rastvara ulje pa se u prvom separatoru pentan djelimično razdvaja od ulja na osnovu gustine pentana. Promjena gustine pentana u superkritičnim uslovima može se izvesti redukcijom pritiska ili povećanjem temperature. Ulje koje sadrži još pentana uvodi se u drugi separator u kome se sav zaostali rastvarač odvaja smanjenjem gustine. Rastvarač (pentan) isparava i potpuno napušta ulje. Ovako odvojeno ulje od asfaltena je proizvod a ispareni pentan se vraća u recirkulaciju i ponovo koristi u procesu.

PRIMJENA SUPERKRITIČNIH FLUIDA I VEZA SA ENERGIJOM

Uopšteno posmatrano, procesi sa superkritičnim fluidima obično sadrže sledeće faze:

- Rastvarač u superkritičnom stanju rastvara obje komponente smjese i formira jednu gasovitu fazu sa jednom od tih komponenata,
- Dio superkritičnog rastvarača rastvara drugu komponentu i formira drugu tečnu fazu,
- Iz obje faze superkritični rastvarač se izdvaja promjenom gustine,
- Sav izdvojeni superkritični rastvarač se ponovo koristi u procesu.

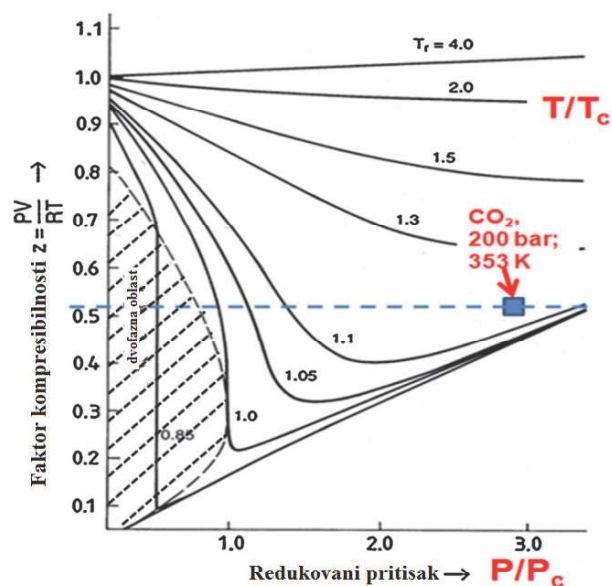
Superkritični fluidi su oruđe u procesu u kome se dobija energija. Oni se ne troše i zato su veoma pogodni za procese u kojima se naročito vodi računa o uštedi energije. Zašto se u procesima koriste superkritični fluidi? Evo nekoliko razloga:

- Superkritični fluidi su veoma dobri rastvarači i imaju naročitu sposobnost promjene moći rastvaranja;
- Superkritični fluidi se primjenjuju u reakcijama u kojima učestvuju obnovljive sirovine;
- Superkritični fluidi se koriste u procesima sa fosilnim gorivima, konverziji itd.;
- Superkritični fluidi se koriste za ponovno dobijanje energije, npr. „hidrotermalnim plamenom”;
- Oni se primjenjuju u procesima uštede energije, npr. recirkulacijom rastvarača.

Primjena superkritičnih fluida u procesima povezanim sa energijom je naročiti ograničena na procesuiranje biomaterijala, fosilnih goriva i drugih sirovina. Da li su procesi sa superkritičnim fluidima konkurentni? Ova činjenica treba biti dokazana za svaki konkretan proces, jer se ne može generalizovati.

OSOBINE SUPERKRITIČNIH FLUIDA

Osobine hemijskih jedinjenja u superkritičnom stanju su generalno poznate. Najvrednija osobina je gustina koja se veoma lako mijenja čak i pri maloj promjeni pritiska ili temperature. I u slučajevima relativno velike udaljenosti od kritične tačke, zadržava se visoka sposobnost kompresije čistog fluida i na taj način laka promjena gustine (sl. 1). Ova slika aproksimativno se može primijeniti na ponašanje CO_2 .



Sl.1. Kompresibilnost fluida

Smanjenjem pritiska ovim jedinjenjima opada temperatura u skladu sa Joule Thompson-ovim efektom. Smanjenje temperature utiče na fazno ponašanje smjesa što je ustvari osnova za mnoge praktične primjene superkritičnih fluida. Viskozitet superkritičnih fluida je nizak. Zavisno od uslova, viskozitet superkritičnih fluida raste sa temperaturom kao kod gasova, ali se i smanjuje sa temperaturom kao kod tečnosti. Dakle, superkritični fluidi se mogu ponašati kao tečnosti a mogu kao i gasovi. Površinski napon superkritičnih fluida je praktično nula. Difuzivnost im je visoka pa u kombinaciji sa malim viskozitetom izaziva interesantan fenomen prenosa mase u kondenzovanim fazama [2]. Superkritični fluidi mogu rastvoriti jedinjenja mnogo veće koncentracije od koncentracije koja odgovara naponu para rastvorenog jedinjenja. S druge strane, oni se mogu značajno rastvoriti u kondenzovanoj fazi i tako modifikovati svoje osobine. Površinski napon tečne faze se znatno smanjuje dodavanjem superkritičnog fluida pa omogućava ovakvim smjesama kretanje kroz male sićušne pore, [2]. Generalno, razni tehnološki procesi koriste superkritične fluide zbog njihovih specifičnih osobina. Tako se oni koriste i u procesima vezanih za proizvodnju i transformaciju energije: prenos toplote, superkri-

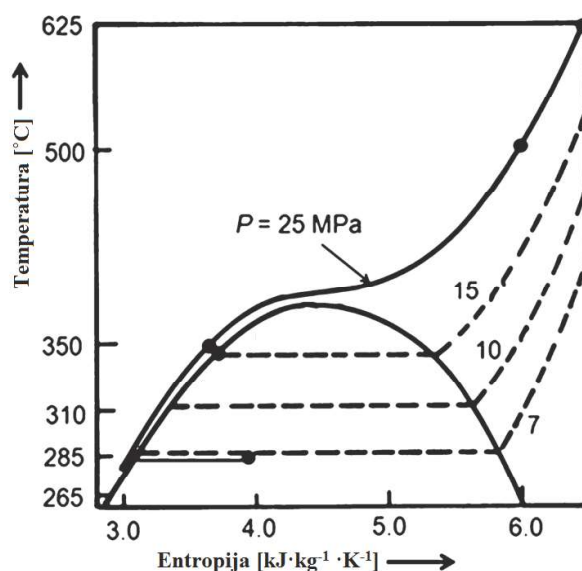
tična ekstrakcija zaostalog ulja, likvefakcija uglja, dobijanje ulja iz uljnih škriljaca, separacija bitumena, remedijacija zemljišta, deasfaltizacija,... Superkritični fluidi koriste se još za proizvodnju nanomaterijala koji imaju važnu ulogu u procesima vezanih sa integracijom energije. U narednom tekstu navodimo nekoliko primjera procesa sa superkritičnim fluidima.

RAZMJENA TOPLOTE

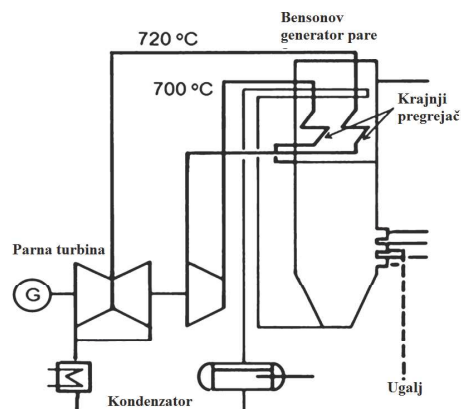
Razmjena toplote je trenutno najzastupljeniji proces sa supekritičnim fluidima koji je povezan sa energijom. Nekada je u konvencionalnim elektranama korišćen parni ciklus sa vodenom parom na superkritičnim uslovima. U nuklearnim centralama su upotrebljavani samo subkritični uslovi. Efikasnost parnog ciklusa zavisi od gornje temperature T_H , kao što se iz jednačine (1) može zaključiti, pa se i u nuklearnim centralama takođe danas koriste superkritični uslovi. Na ovaj način se u njima stepen iskorišćenja može povećati sa $\eta = 45\%$ do $\eta=65\%$ za kanadski reaktor superkritične vode, sl. 2., [4]. U parnom generatoru tipa Benson, sl. 3, ostvari se temperatura čak i $T_H = 993$ K što omogućava stepen iskorišćenja od oko $\eta=69\%$.

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (1)$$

Ovdje je W rad koji se može dobiti od toplote Q između gornje temperature T_H i donje temperature T_C .



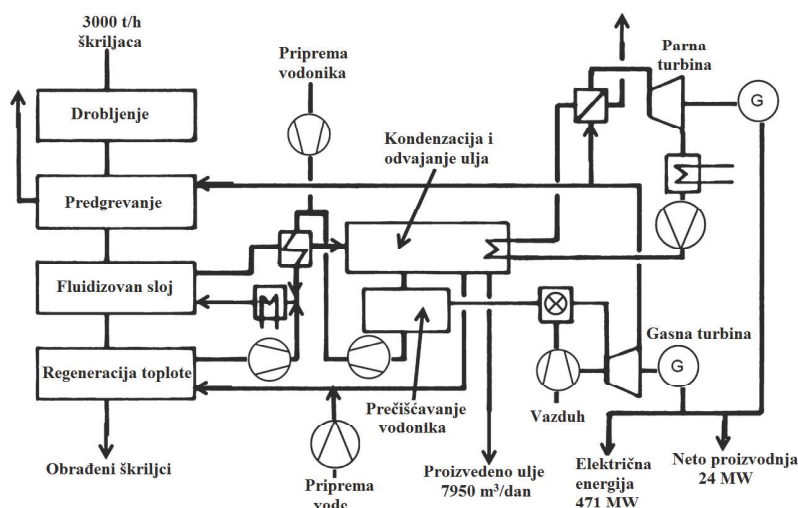
Sl. 2. T - s dijagram za vodu pri uobičajenim radnim uslovima energetske postrojenja



Sl. 3. Procesna šema energetskog postrojenja generatora sa superkritičnom vodenom parom (Bensonov tip)

PROIZVODNJA NAFTE IZ ULJNIH ŠKRILJACA

Proizvodnja nafte iz uljnih škriljaca je istraživana i razvijena osamdesetih godina prošlog vijeka pa je napuštena zbog cijena konvencionalne nafte. Jedan od postupaka proizvodnje nafte iz uljnih škriljaca, koji je razvijen, je hidroreforming ili obrada uljnih škriljaca vodonikom pod visokim pritiskom. Dokazano je da u atmosferi superkritičnog vodonika na visokom pritisku i temperaturi 450°C prinos iznosi 17% u odnosu na masu uljnih škriljaca. Šema tehnološkog procesa na sl. 4, prikazuje postrojenje od 3300 t/h sirovih uljnih škriljaca proizvodeći 50000 barela/dan nafte, [4].

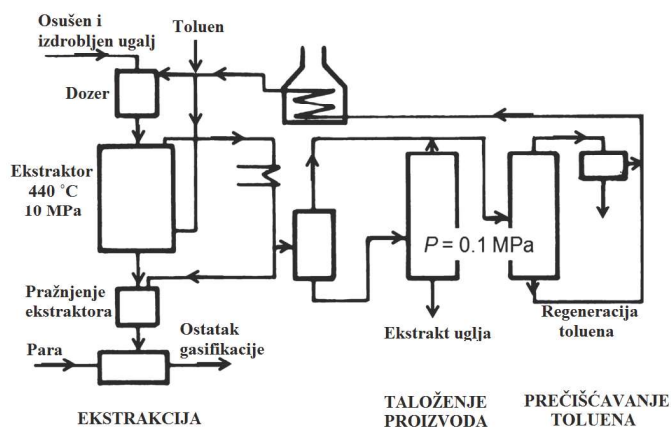


Sl. 4. Šema tehnološkog procesa za dobijanje uljnih škriljaca hidroreformingom

Superkritični fluidi igraju važnu ulogu u nekoliko faza ovog procesa. Najvažniji je reforming koji se obavlja u reaktoru sa fluidizovanim slojem pri povećanom pritisku uz korišćenje vodonika na superkritičnim uslovima. Druga važna faza je povraćaj toplote iz obrađenih škrljaca opet na superkritičnim uslovima.

KONVERZIJA UGLJA

Procesi konverzije uglja bili su takođe intenzivno istraživani i razvijeni tokom osamdesetih godina. Tako je National Coal Board Velike Britanije razvijao proces konverzije uglja upotrebom superkritičnih fluida. Korišćen je superkritični toluen kao rastvarač za ekstrakciju raznih komponenata iz uglja, sl. 5.



Sl. 5. Pojednostavljena procesna šema ekstrakcije isparljivih komponenata iz uglja korišćenjem superkritičnog toluena

Sličan proces, kao ovaj za konverziju uglja, može da se koristi i sa drugim sličnim sirovinama kao što je npr. biomasa.

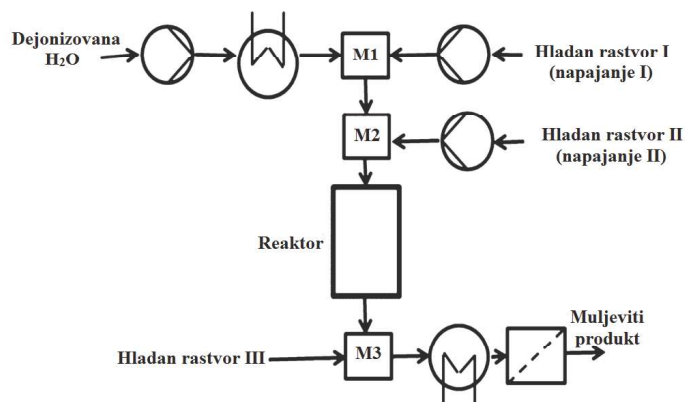
RAZVOJ NOVIH PROCESA SA SUPERKRITIČNIM FLUIDIMA

Najvažnija istraživanja odnose se na razvoj novih procesa u kojima je sprega superkritičnih fluida i energije jasno izražena. To se prije svega odnosi na tehnološke procese „hidrotermalna baklja”, proizvodnja nanočestica i proizvodnja etanola iz fermentacione podloge sa superkritičnim CO₂.

Hidrotermalna baklja je tehnološki proces sa spregom superkritičnih fluida i energije. Ugljovodonici, npr. metan, sagorijevaju u superkritičnoj vodi slično svijetleći na vazduhu, [6]. Da li se ovakav proces može koristiti za dobijanje energije, pitanje je na koje će buduća istraživanja dati odgovor.

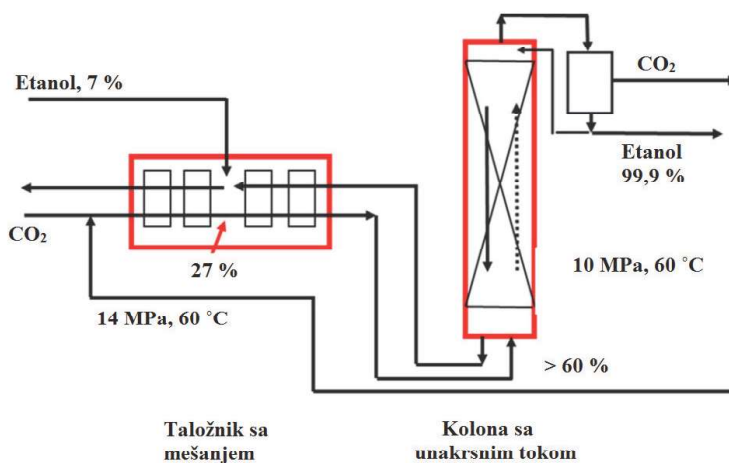
Proizvodnja nano čestica i nano materijala je sledeća važna primjena superkritičnih fluida u procesima vezanim sa energijom i hidrotermalnim procesuiranjem materijala. Takvi materijali, nanomaterijali, mogu imati različite primjene kao npr. kataliza-

tori ili kao izolatori. U ovom procesu, sl. 6, polazni materijal se rastvara u superkritičnoj vodi. Nakon procesuiranja on se miješa sa hladnim rastvorima koji umanje moć superkritične vode kao rastvarača i istalože se nanočestice. Zatim se isperu hladnom vodom. Više informacija o ovom procesu može se naći u literaturi, [6].



Sl. 6. Postavka hidrotermalnog procesa za proizvodnju nano čestica.
M1 – M3 uređaji za mešanje

Proizvodnja etanola fermentacijom uz korišćenje superkritičnog CO₂, je proces u kome se dobije 99,8% etanola u dvofaznom separacionom procesu na dva nivoa pritiska. Prvi nivo pritiska je tako visok da binarni sistem CO₂ – etanol u superkritičnom stanju omogućava relativno visok sadržaj gasovite faze, a drugi nivo pritiska je tako nizak da je binarni sistem CO₂ – etanol u subkritičnom stanju pa se može postići visoka koncentracija etanola. Blok šema ovog procesa je prikazana na sl. 7. Na slici su dati i procesni uslovi.



Sl. 7. Direktna proizvodnja etanola visoke čistoće fermentacionim postupkom sa superkritičnim ugljendioksidom

Osnovni predušlov zas budući uspjeh u razvoju procesa sa superkritičnim fluidima će svakako biti jednostavnost projektovanja postrojenja, jednostavnost rada, visoka efikasnost procesa i iskorišćenje i potpuno saznanje o sposobnostima superkritičnih fluida. Svaki novi tehnološki proces mora da posjeduje i odgovarajuću opremu. Generalno nema bitne razlike da li se radi o obnovljivim ili neobnovljivim izvorima energije. Zato projektovanje ovih procesa mora da obuhvati reaktore, opremu za razmjenu toplote, sisteme za regeneraciju toplote i sisteme za dobijanje proizvoda čistog i komercijalno prihvatljivog proizvoda. Ovi procesi mogu biti projektovani za šaržni ili kontinuirani rad. Na sl. 8 je prikazan proces ekstrakcije sa superkritičnim fluidima.

46

met posebnih istraživanja. Važan je takođe i rad na razvoju procesa recikliranja polimera i kompozita.

LITERATURA

1. KBR, *Rose (Residium Oil Supercritical Extraction)*, Houston, TX, USA, 2013, [http://www.kbr.com/Technologies/Process – Technologies /Residium-Oil-Supercritical – Extraction/](http://www.kbr.com/Technologies/Process%20Technologies/Residium-Oil-Supercritical%20Extraction/)
2. G. Brunner; *Applications of Supercritical fluids*, Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering 1 (2010), 321–342.
3. I. T. Pioro, R. B. Duffey; *Heat Transfer Hydraulic Resistance at Supercritical Pressures in Power – Engineering Application*, ASME; Press, New York, NY, USA 2007, 128.
4. G. Brunner, J. Camargo, R. Hoffmann; *Liquid fuels from oil shale by high – pressure hydrogen –retorting*, in: Proc. III Congresso Brasileiro de Energia, Rio de Janeiro, 1984, 23–31.
5. J. C. Whitehead, D. F. Williams; *Solvent extraction of coal by supercritical gases*, J. Fuel Institute 68 (397) (1975), 182–184.
6. G. Brunner; *Hydrothermal and Supercritical water Processes*, Elsevier, Amsterdam, New York, 2014, 34–45.

M. Jotanović, V. Mičić, S. Pavlović, A. Gajić

SUPERCritical FLUIDS IN PROCESS RELATED TO OBTAIN ENERGY

Abstract: Process technology comprises the application of fundamentals to processes and operations, as for example phase equilibria, reaction kinetics, synthesis flow diagram, design of process plant to produce a energy from raw materials. Sometimes related of supercritical fluids to energy is single process steps although it is sometimes whole processes. These processes include processing of renewable materials, fossil materials and other materials. In general, process related to the application of supercritical fluids is based on the exploitation of the specific properties of supercritical fluids. This includes the varying properties of supercritical fluids and the interactions of supercritical fluids with the processes materials. Earlier the supercritical fluids have been used in number of processes related to production of energy, mostly in laboratory. Using supercritical fluids in process technology requires adequate equipment. Keys to future success will be: simple design, simple operation, high efficiency and fundamental knowledge of the specific abilities of supercritical fluids.

Key words: supercritical fluids, energy, process, synthesis, flow scheme.